



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07048244 A

(43) Date of publication of application: 21.02.1995

(51) Int. Cl. A61K 7/50

C07F 9/11, C07F 9/113, C11D 1/34, C11D 3/33, C11D 3/36

(21) Application number: 05197105

(22) Date of filing: 09.08.1993

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: OSHIMA YUKIKO
NOZAKI TOSHIO
FUJIO AKIRA

(54) PHOSPHORIC ACID ESTER SALT AQUEOUS SOLUTION

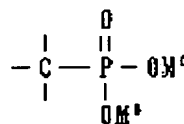
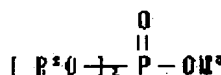
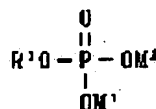
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a phosphoric acid ester salt aqueous solution containing a specific phosphoric acid monoester salt, a phosphoric acid diester salt, an amino carboxylic acid, a phosphoric acid, etc., stable even when stored for a long period, not causing the corruption of smell and color, and useful for detergent base agents, etc.

CONSTITUTION: (A) 1-90wt.% of a phosphoric monoester salt of formula I (R^1 is 8-36C alkyl, alkenyl; M^1 , M^2 are H, alkali metal ion, ammonium, 2-9C alkylammonium, etc.), (B) 0-80wt.% of a phosphoric acid diester salt of formula II (R^2 is 8-36C alkyl, alkenyl; M^3 is alkali metal ion, ammonium, 2-9C alkylammonium, etc.), and (C) 0.001-40wt.% of one or more of an amino carboxylic acid having one or more groups of formula III (M^4 is H, monovalent cation) in the molecule, a phosphoric acid compound having one or more groups of formula IV (M^5 , M^6 are the same as M^1), etc., in the molecule are compounded with each other to obtain

the objective phosphoric acid ester salt aqueous solution useful for various detergent base agents.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48244

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/50	9164-4C		
C 0 7 F	9/11	9155-4H		
	9/113	9155-4H		
C 1 1 D	1/34			
	3/33			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-197105	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月9日	(72) 発明者	大嶋 由紀子 和歌山市西高松1丁目5番地28
		(72) 発明者	野崎 利雄 千葉県印旛郡栄町安食台4の33の4
		(72) 発明者	藤生 明 和歌山市尾崎丁13
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

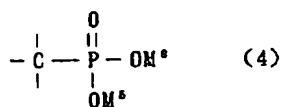
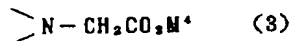
(54) 【発明の名称】 リン酸エステル塩水溶液

(57) 【要約】

用洗浄基剤として極めて有用である。

【構成】 (a) 炭素数8～36のアルキル基又はアルケニル基を1個有するリン酸モノエステル塩1～90重量%と、(b) 炭素数8～36のアルキル基又はアルケニル基を2個有するリン酸ジエステル塩0～80重量%と、(c) 分子内に一般式(3)で表わされる基を有するアミノカルボン酸類、及び分子内に一般式(4)で表わされる基を有するホスホン酸類よりなる群から選ばれる化合物 0.001～40重量%とを含有するリン酸エステル塩水溶液。

【化1】



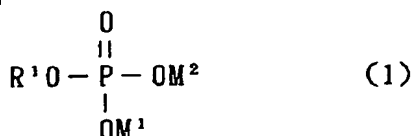
(式中、M⁴は水素原子又は1価の陽イオン、M⁵及びM⁶は水素原子、アルカリ金属イオン、アンモニウム基等)

【効果】 長期間保存しても安定であり、臭気及び色相の悪化がないため、種々の洗浄基剤、特に手、顔、身体

【特許請求の範囲】

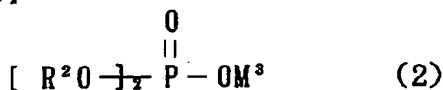
【請求項 1】 (a) 一般式(1)

【化 1】



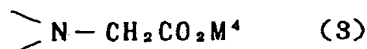
(式中、 R^1 は炭素数 8～36 の直鎖または分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 M^1 及び M^2 は同一又は異なってもよい水素原子、アルカリ金属イオン、アンモニウム基又は総炭素数 2～9 のアルキルアンモニウム基もしくはアルカノールアンモニウム基を示す。ただし、 M^1 及び M^2 の双方が水素原子である場合を除く。)で表わされるリン酸モノエステル塩 1～90 重量%と、(b) 一般式

【化 2】



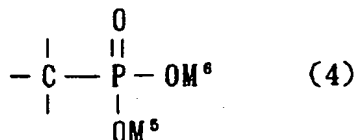
(式中、 R^2 は炭素数 8～36 の直鎖または分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 M^3 はアルカリ金属イオン、アンモニウム基又は総炭素数 2～9 のアルキルアンモニウム基もしくはアルカノールアンモニウム基を示す。)で表わされるリン酸ジエステル塩 0～80 重量%と、(c) 分子内に一般式(3)

【化 3】



(式中、 M^4 は水素原子又は 1 価の陽イオンを示す。)で表わされる基を少なくとも 1 個有するアミノカルボン酸類、及び分子内に一般式(4)

【化 4】



(式中、 M^5 及び M^6 は同一又は異なってもよい水素原子、アルカリ金属イオン、アンモニウム基又は総炭素数 2～9 のアルキルアンモニウム基もしくはアルカノールアンモニウム基を示す。)で表わされる基を少なくとも 1 個有するホスホン酸類よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物 0.001～40 重量%とを含有することを特徴とするリン酸エステル塩水溶液。

【請求項 2】 (c) 成分が 1-ヒドロキシ-エチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸あるいはこれらの Na 塩又は K 塩から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載のリン酸エステル塩水溶液。

【請求項 3】 更に、(d) 酸化防止剤を 0.0001～10 重量

2

%含有する請求項 1 又は 2 記載のリン酸エステル塩水溶液。

【請求項 4】 (d) 成分の酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である請求項 3 記載のリン酸エステル塩水溶液。

【請求項 5】 (d) 成分の酸化防止剤がジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン、没食子酸イソプロピル、ジ-*t*-ブチルヒドロキシアニソール又は *d*l- α -トコフェロールである請求項 3 記載のリン酸エステル塩水溶液。

【請求項 6】 更に、(e) 低級アルコール又は低級アルキレングリコールを 0.1～20 重量%含有する請求項 1 又は 3 記載のリン酸エステル塩水溶液。

【請求項 7】 (e) 成分の低級アルコールがメタノール、エタノール又はプロパノールであり、低級アルキレングリコールがエチレングリコール又はプロピレングリコールである請求項 6 記載のリン酸エステル塩水溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は手、顔、身体等の洗浄基剤等として有用なリン酸エステル塩の水溶液に関し、詳細には長期間保存しても臭気及び色相が悪化しないリン酸エステル塩水溶液に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】特定のアルキル又はアルケニルリン酸エステル塩(特公平 3-27558 号公報記載の方法で得られたもの等、以下単に「リン酸エステル塩」という)は、中性から弱アルカリ性領域において洗浄剤として使用した場合、洗浄力、および起泡力に優れ、生分解性良好であり、一般の洗浄基剤(例えばアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等)に比べて、極めて皮膚刺激性が小さく、更にクラフト点等の界面化学的な諸物性に優れていることが知られており(フレグランスジャーナル、No. 68、第 2 頁(1984))、現在、家庭用洗浄基剤として広く使用されている。しかしながら、このようなリン酸エステル塩水溶液を長期間保存した場合、性能面では全く変化が起こらないが、臭気及び色相の面において発臭や着色が起こるという欠点があった。

【0003】これに対し、従来界面活性剤の劣化防止方法としてジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、エルソルビン酸、クエン酸等の酸化防止剤、安息香酸類等の防黴剤を添加する方法が知られている。しかしながらこれらの酸化防止剤又は防黴剤をリン酸エステル塩水溶液に添加した場合、臭気の悪化は抑制しうるものの、色相の悪化を改善することはできなかった。

【0004】一方、劣化因子である酸素をとりのぞく意味で、リン酸エステル塩水溶液を不活性ガス又は窒素雰囲気下において保存する方法も考えられるが、その場合、水溶液の取扱いが不便であり、設備を要することか

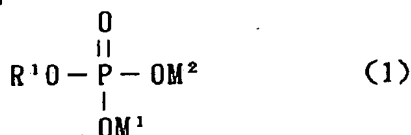
ら満足できる方法ではない。従って、本発明の目的は、長期間保存しても臭気及び色相が悪化しないリン酸エステル塩水溶液を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、リン酸エステル塩水溶液に、アミノカルボン酸類、ホスホン酸類等のキレート能を有する特定成分を添加することにより長期間保存しても、臭気及び色相の悪化のない安定なリン酸エステル塩水溶液が得られることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は、(a) 一般式(1)

【0006】

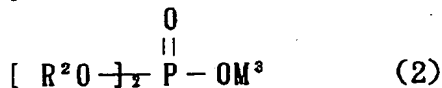
【化5】



【0007】(式中、 R^1 は炭素数8~36の直鎖または分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 M^1 及び M^2 は同一又は異なってもよい水素原子、アルカリ金属イオン、アンモニウム基又は総炭素数2~9のアルキルアンモニウム基もしくはアルカノールアンモニウム基を示す。ただし、 M^1 及び M^2 の双方が水素原子である場合を除く。)で表わされるリン酸モノエステル塩1~90重量%と、(b) 一般式(2)

【0008】

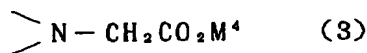
【化6】



【0009】(式中、 R^2 は炭素数8~36の直鎖または分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 M^3 はアルカリ金属イオン、アンモニウム基又は総炭素数2~9のアルキルアンモニウム基もしくはアルカノールアンモニウム基を示す。)で表わされるリン酸ジエステル塩0~80重量%と、(c) 分子内に一般式(3)

【0010】

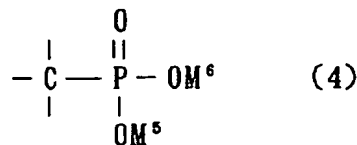
【化7】



【0011】(式中、 M^4 は水素原子又は1価の陽イオンを示す。)で表わされる基を少なくとも1個有するアミノカルボン酸類、及び分子内に一般式(4)

【0012】

【化8】



【0013】(式中、 M^5 及び M^6 は同一又は異なってもよい水素原子、アルカリ金属イオン、アンモニウム基又は総炭素数2~9のアルキルアンモニウム基もしくはアルカノールアンモニウム基を示す。)で表わされる基を少なくとも1個有するホスホン酸類よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物0.001~40重量%とを含有することを特徴とするリン酸エステル塩水溶液を提供するものである。

【0014】本発明で用いられる(a)成分の一般式(1)で表わされるリン酸モノエステル塩のリン酸モノエステル部分としては、炭素数8~36の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を1個有するもの、例えばモノオクチルリン酸、モノデシルリン酸、モノドデシルリン酸、モノテトラコシルリン酸、モノオクタコシルリン酸、モノオクテニルリン酸、モノオクタデセニルリン酸、モノテトラコセニルリン酸、モノ-2-オクチルウンデシルリン酸、モノ-2-テトラデシルオクタデシルリン酸等が挙げられ、これらの塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、モノエタノールアンモニウム塩、ジエタノールアンモニウム塩、トリエタノールアンモニウム塩、モノイソプロパノールアンモニウム塩、ジイソプロパノールアンモニウム塩、トリイソプロパノールアンモニウム塩、モノエチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0015】また本発明で用いられる(b)成分の一般式(2)で表わされるリン酸ジエステル塩のリン酸ジエステル部分としては、炭素数8~36の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を2個有するもの、例えばジオクチルリン酸、ジデシルリン酸、ジドデシルリン酸、ジテトラコシルリン酸、ジオクタコシルリン酸、ジオクテニルリン酸、ジオクタデセニルリン酸、ジテトラコセニルリン酸、ジ-2-オクチルウンデシルリン酸、ジ-2-テトラデシルオクタデシルリン酸等が挙げられ、これらの塩としては、前記一般式(1)で表わされるリン酸モノエステル塩と同様な塩を例示することができる。上記(a)成分及び(b)成分のリン酸エステル塩は例えば特公平3-27558号公報記載の方法等により製造することができる。

【0016】本発明で用いられる(c)成分は分子内に前記一般式(3)で表わされる基を少なくとも1個有するアミノカルボン酸類、及び分子内に前記一般式(4)で表わされる基を少なくとも1個有するホスホン酸類よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物であるが、アミノカルボン酸類としては、ニトリロ酢酸、エチレンジ

5

アミンテトラ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸又はこれらのNa、K、NH₄塩等が挙げられ、ホスホン酸類としては、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸（HEDP）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）又はそれらのNa、K、NH₄塩等が挙げられる。(c)成分中特に好ましいものは1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸（HEDP）、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）及びそれらのNa、K塩等である。

【0017】本発明のリン酸エステル塩水溶液中の(a)、(b)及び(c)成分の含有量は、(a)成分が1~90重量%、(b)成分が0~80重量%、(c)成分が0.001~40重量%、好ましくは0.01~10重量%である。(a)成分の量が1重量%未満であると身体洗浄剤等の製品化に際し、他の成分の配合量が制限されたり、使用量の増大を招き好ましくない。また90重量%を越えると高粘度化がおこり、リン酸エステル塩水溶液の取扱い性が悪くなり好ましくない。(b)成分の量が80重量%を越えると高粘度化がおこり、リン酸エステル塩水溶液の取扱い性が悪くなり好ましくない。(c)成分の量が0.001重量%未満であると色相及び臭気の悪化が起こり、40重量%を超えると身体洗浄剤等の製品化に際し、他の成分の配合量が制限され、好ましくない。

【0018】本発明における(c)成分のアミノカルボン酸類又はホスホン酸類が色相及び臭気の悪化に対し有効な理由ははっきりしないが、以下のことが考えられる。即ち、色相、臭気の悪化は酸化によるものと考えられるが、リン酸エステル塩水溶液中に含まれるごく微量の金属が触媒的效果で酸化を促進させており、アミノカルボン酸類又はホスホン酸類によって金属をトラップし不活性化することにより酸化が抑制されるためだと推察される。

【0019】本発明のリン酸エステル塩水溶液には更に公知の酸化防止剤、低級アルコールあるいは低級アルキレングリコール等を含有させることにより、更に保存安定性を高め、臭気及び色相の悪化を抑制することができる。このような酸化防止剤としてはフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン酸系酸化防止剤等が挙げられるが、フェノール系酸化防止剤が好ましく、具体的にはジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ジ-tert-ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、dl- α -トコフェロール、没食子酸イソプロピル等が例示される。これら公知の酸化防止剤の配合量は目的に応じて適宜決定すれば良いが、0.0001~10重量%、好ましくは0.0005~2重量%程度が適当である。低級アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等が、低級アルキレングリコールとしてはエチレングリコール、プロピレング

6

リコール等が挙げられる。これらの低級アルコール又は低級アルキレングリコールの配合量は目的に応じて適宜決定すれば良いが、0.1~20重量%程度が適当である。

【0020】本発明のリン酸エステル塩水溶液は、上記成分を常法で混合、攪拌することにより製造することができる。このような洗浄剤の基剤として本発明のリン酸エステル塩水溶液を使用する場合、使用量は通常洗浄剤中1~90重量%（有効成分換算）である。

【0021】本発明のリン酸エステル塩水溶液を洗浄剤の基剤として使用する場合、他の成分を併用することができる。このような併用可能物としては、一般のアニオン性界面活性剤（アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、タウリン系界面活性剤、ザルコシネート系界面活性剤、イセチオネート系界面活性剤、N-アシル酸性アミノ酸系界面活性剤、高級脂肪酸塩及びアシル化ポリペプチド等）；両性界面活性剤（アルキルベタイン型界面活性剤、アミドプロピルベタイン型界面活性剤、イミダゾリニウムベタイン型界面活性剤、スルホベタイン型界面活性剤、ホスホベタイン型界面活性剤及びラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等のアミノ酸型界面活性剤）；非イオン性界面活性剤（ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミド、ステアリン酸モノグリセリド、ラウリルジメチルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪酸ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ソルビタンエステル等）；カチオン性界面活性剤（塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム等）、従来公知の保湿剤、増粘剤、高分子化合物（カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化セルロース等）、香料、防腐剤等が挙げられる。

【0022】

【発明の効果】本発明のリン酸エステル塩水溶液は長期間保存しても安定であり、臭気及び色相の悪化がないため、種々の洗浄基剤、特に手、顔、身体用洗浄基剤として極めて有用である。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0024】合成例1（モノドデシルリン酸エステルの合成）

n-ドデシルアルコール 250g、n-ヘキサン 250gを四ツロフラスコ（冷却管、温度計、攪拌装置付）に仕込み、これに75%リン酸と五酸化リン（P₂O₅）より調製した105%ポリリン酸 625gを添加した後、還流温度にて12時間反応を行った。次いで氷を62.5g添加後還流温度にて4時間反応を行った。反応終了後、n-ヘキサン 250

g、水 570 g、イソプロピルアルコール 235 g を加え 50℃ にて 30 分攪拌後静置した。次に水層を除去後、n-ヘキサン層よりイソプロピルアルコールを除き目的物の粗結晶を得た。得られた結晶を n-ヘキサンを用いて再結晶し、目的化合物 356 g を得た。

【0025】合成例 2 (ジドデシルリン酸エステル of 合成)

n-ドデシルアルコール 447 g、P₂O₅ 115 g を四つ口フラスコ (冷却器、温度計、攪拌装置付) に仕込み、80℃ にて 10 時間反応を行った。次いで水 45 g 添加後、85℃ にて 3 時間反応を行った。反応終了後、反応物と同量のエタノールを加え再結晶を行い目的物の結晶を 278 g 得た。

【0026】実施例 1~4 及び比較例 1~3

合成例 1 及び 2 で得られたモノドデシルリン酸エステル及びジドデシルリン酸エステルのトリエタノールアミン*

*塩又はカリウム塩を使用し、表 1 に示す組成の各種リン酸エステル塩水溶液を調製した。これらを 40℃ に調節した熱風乾燥器に入れ、1~6 ヶ月後にそれぞれ色相及び臭気について調査した。この結果を表 1 に示す。

【0027】なお、評価は次の基準によった。

色相：クレット数で示した。数値が小さい程、色相は良好であり、この値が 30 以下である場合は色相は良好であると言える。

臭気：10 名のパネラーにより臭気の有無を判定した。判定は次の基準によった。

◎：臭気が全く認められない。

○：わずかに臭気が認められる。

△：やや強い臭気が認められる。

×：強い臭気が認められる。

【0028】

【表 1】

			実 施 例				比 較 例		
			1	2	3	4	1	2	3
組 成 (重 量 %)	(a)	モノドデシルリン酸トリエタノールアミン塩 モノドデシルリン酸カリウム塩	50.0	30.0	40.0	50.0	50.0	30.0	40.0
	(b)	ジドデシルリン酸トリエタノールアミン塩 ジドデシルリン酸カリウム塩	2.0		1.5	2.0	2.0		1.5
	(c)	HEDP ^{*1} EDTA ^{*2}	0.3	0.1	0.3	5.0			
	(d)	BHT ^{*3} 没食子酸イソプロピル		0.2	0.02	0.1 0.001		0.2	
	(e)	エタノール	9.0	4.0	4.0	2.0	6.0	4.0	4.0
		水	38.7	65.7	54.2	40.9	42.0	65.8	54.5
安 定 性 試 験	1 ヶ月後	色 相 臭 気	10 ◎	10 ◎	10 ◎	10 ◎	10 ◎	10 ◎	10 ◎
	2 ヶ月後	色 相 臭 気	11 ◎	10 ◎	10 ◎	15 ◎	20 ○	19 ○	15 ○
	3 ヶ月後	色 相 臭 気	13 ○	12 ◎	11 ◎	18 ◎	28 △	27 ○	21 △
	6 ヶ月後	色 相 臭 気	19 ○	16 ○	14 ○	29 ○	74 ×	70 ×	46 ×

【0029】注)

*1. HEDP：1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 (商品名ディクエスト 2010CS、日本モンサート社製)

*2. EDTA：エチレンジアミンテトラ酢酸 (東京化成

社製)

*3. BHT：ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン (商品名 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、東京化成工業社製)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 11 D 3/36

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**